Über die Synthese von 100prozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung

---

Inaugural-Dissertation zur
Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Paul Max Wolf
aus Herzberg a. d. Elster

Tag der Promotion: 11. Februar 1914

105

Referenten:

Professor Dr. Nernst.

Professor Dr. Beckmann.

Die Arbeit erscheint zugleich als Heft 7 der „Technischen Studien", herausgegeben von Professor Dr. H. Simon.

Meinen Eltern

Inhaltsübersicht.

I.

Seite

Einleitung 1

I. Versuche unter vermindertem Druck 6

II. Versuche mit nicht explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff 10

A. Orientierende Vorversuche 15

B. Untersuchungen über den Einfluß der einzelnen Versuchsbedingungen 18

III. Versuche mit Knallgas, das durch Beimengung fremder Gase verdünnt ist 28

II.

Über die Synthese von Wasserstoffperoxyd an glühenden Drähten . 31

Zusammenfassung 34

Über die Synthese von 100prozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, eine weitere Stütze zu bringen für die Annahme, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht unmittelbar Wasser gebildet wird. Es liegen vielmehr mannigfache Anzeichen — theoretischer wie empirischer Natur — dafür vor, daß die Reaktion primär zu Wasserstoffperoxyd führt. Wenn es nun möglich war, durch direkte Synthese unter geeigneten Bedingungen zu hochkonzentriertem, vielleicht zu 100prozentigem Wasserstoffperoxyd zu gelangen, dann war damit das Ziel dieser Arbeit erreicht.

In diesem Sinne wurden die folgenden Untersuchungen angestellt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0052

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd kann je nach den Bedingungen, von denen man ausgeht, sowohl als ein endothermer wie auch als ein exothermer Vorgang aufgefaßt werden. Betrachtet man die Bildung aus Wasser und Sauerstoff, so liegt ein endothermer Prozeß vor, denn die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$H_2O \text{ (flüssig)} + \frac{O_2}{2} = H_2O_2 \text{ (flüssig, wasserfrei)} - 22160 \text{ cal.}$$[1])

Geht man aber von den Elementen, d. h. von Wasserstoff und Sauerstoff aus, so stellt sich die Wasserstoffperoxyd-Bildung als ein exothermer Vorgang dar:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2 + 46840 \text{ cal.}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich ohne weiteres, daß die erste Reaktion nur unter Wärmeabsorption vor sich gehen kann; die zweite bedarf lediglich eines Anstoßes, um dann mit großer Heftigkeit und Geschwindigkeit zu erfolgen. Doch ist es unter geeigneten Bedingungen auch möglich, die letztere Reaktion so zu leiten, daß sie weniger heftig und langsamer, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur verläuft.

Die endotherme Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Wasser oder aus Wasser und Sauerstoff ist mehrfach festgestellt worden. Es seien hier einige Beobachtungen mitgeteilt.

Walter Nernst[2]) fand im Jahre 1905 geringe Mengen von Wasserstoffperoxyd, wenn ein Entladungsfunke durch Wasser schlug, oder wenn Wasserdampf gegen glühende Körper strömte.

Aus dem Jahre 1906 ist die Arbeit von Franz Fischer und Hans Marx[3]) zu erwähnen, die Wasserstoffperoxyd aus

[1]) Vgl. Abegg-Auerbach, Handbuch d. anorgan. Chemie, Bd. II, S. 96.
[2]) Nernst, Z. f. Elektrochemie **XI**, 713 (1905).
[3]) Fischer u. Marx, Ber. **39**, 3643 (1906).

Wasser unter verschiedenen Bedingungen an glühenden Körpern erhalten haben.

1908 haben Franz Fischer und Oskar Ringe[4]) einige Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Wasserdampf, ferner aus Wasserdampf und Sauerstoff mitgeteilt. Diese Beobachtungen wurden zum Teil an glühenden Körper gemacht. Es wird aber dort auch über die Bildung von Wasserstoffperoxyd mit Hilfe stiller elektrischer Entladung berichtet. In einem auf zirka 130° gehaltenen Berthelotschen Rohr wurde Wasserdampf allein oder Wasserdampf mit beigemischtem Sauerstoff durchladen. Die Temperatur war über 100°, damit sich die Wände der Entladungsröhre nicht mit Wasser beschlagen und dadurch Isolationsfehler hervorrufen konnten. Die Ausbeuten waren gering, die verdünnte Lösung enthielt nur 0,003 Gewichtsprozente.

Diese Arbeit kann wohl als Übergang von der endothermen Bildung des Wasserstoffperoxyds zu der exothermen angesehen werden. Denn je nach der Auffassung der Wirkung der stillen Entladung wird man den Vorgang als endotherm oder exotherm bezeichnen. Stellt man sich vor, daß die Entladung die Energie für die Reaktion

$$H_2O + \frac{O_2}{2} + 22160 \text{ cal} = H_2O_2$$

liefert, so liegt ein endothermer Prozeß vor, stellt man sich dagegen vor, daß durch die Entladung zunächst das Wasser in seine Komponenten zerlegt wird und daß dann erst die Vereinigung der Elemente auf Grund einer Art katalytischer Wirkung der Entladung veranlaßt wird, so ist die Bildung von Wasserstoffperoxyd ein exothermer Vorgang; denn wir müssen dann folgende Reaktionsgleichung anerkennen:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2 + 46800 \text{ cal.}$$

Hier ist noch zu erwähnen die Arbeit von Alfred Besson[5]), der 1911 mitteilt, daß er die Versuche von F. Fischer und O. Ringe unter anderen Bedingungen wiederholt hat. Die Bildung von Wasserstoffperoxyd hat er beobachtet, wenn Wasserdampf und Sauerstoff bei Drucken von 770 mm bis hinab zu 385 mm Quecksilberdruck durchladen wurde.

---

[4]) Fischer u. Ringe, Ber. **41**, 946 (1908).

[5]) Besson, C. r. **153**, 877 (1911).

Die exotherme Bildung von Wasserstoffperoxyd glaubt 1885 Moritz Traube[6]) beobachtet zu haben, als er findet, daß in der Wasserstoffflamme Spuren dieses Körpers sind. Er knüpft daran die Bemerkung, daß man sich wohl vorstellen müsse, der Wasserstoff sei bei der hohen Temperatur dieser Flamme aktiv geworden und wirke deshalb wie der in Palladium enthaltene auf Sauerstoff ein.

1900 veröffentlicht Karl Engler[7]) eine Arbeit, in der er die Meinung ausspricht, bei der hohen Temperatur der Wasserstoffflamme seien die Gase als Atome vorhanden, die bei der Abkühlung sich zu Wasserstoffperoxyd zusammenlagerten.

Diesen beiden Ansichten möchte der Verfasser folgendes gegenüberstellen:

Es besteht vielfach die Anschauung, daß die bei chemischen Reaktionen primär auftretenden Produkte lediglich additionelle Verbindungen sind. Diese kann man leicht fassen und erhalten, wenn man für ihr Entstehen experimentell Bedingungen schafft, unter denen sie bei normalen Verhältnissen existieren können. Demgemäß müßte also primär bei der Vereinigung von reinem Knallgas bei Atmosphärendruck folgende Reaktion stattfinden:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

Für diese Anschauung sprechen sehr die Resultate folgender Arbeiten:

Moritz Traube[8]) hat gezeigt, daß bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure der Kathodenwasserstoff quantitativ mit zugeleitetem Sauerstoff Wasserstoffperoxyd bildet.

In neuester Zeit haben Franz Fischer und Otto Prieß[9]) diese Versuche wieder aufgenommen und die Resultate bestätigt gefunden. Ja, es ist ihnen sogar gelungen, bei großer Stromstärke und Sauerstoffdrucken bis über 100 Atmosphären zu sehr hochkonzentrierten Lösungen von Wasserstoffperoxyd an der Kathode zu gelangen.

---

[6]) Traube, Ber. **18**, 1890 (1885).

[7]) Engler, Ber. **33**, 1109 (1900).

[8]) Traube, Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1887, S. 1041 u. Ges. Abhandl. S. 499.

[9]) Diese Versuche sind noch nicht publiziert.

Besonders instruktiv aber scheint dem Verfasser die Arbeit von G. Falk[10]) zu sein, in der festgestellt wird, daß von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen das Gemisch, welches die Komponenten im Verhältnis $H_2 : O_2 = 1 : 1$ enthält, die niedrigste Entzündungstemperatur besitzt. Dieser Umstand erklärt sich offenbar aus der primären Bildung von Wasserstoffperoxyd, die natürlich, da sie nach unserer Anschauung ein Additionsvorgang ist, um so leichter eintreten muß, je mehr das Gasgemisch in seiner Zusammensetzung schon der des zu bildenden Körpers entspricht.

Wenn man nun die Vereinigung von Knallgas etwa durch einen Funken herbeiführt, dann wird man dennoch im allgemeinen nicht Wasserstoffperoxyd erhalten, sondern Wasser. Denn die bei der Reaktion erzeugte Wärme ist so groß, daß das primär gebildete Wasserstoffperoxyd bis auf eine verhältnismäßig geringe Menge, die dem Gleichgewicht bei der dadurch entstandenen Temperatur entspricht, wieder zerfällt. Nun ist aber die Zerfallsgeschwindigkeit für das übrig gebliebene Wasserstoffperoxyd bei dieser hohen Temperatur sehr groß. Man wird deswegen, wenn man die Reaktionsprodukte sich allmählich abkühlen läßt, bei normaler Temperatur kein Wasserstoffperoxyd finden.

Will man trotzdem diese primäre, additionelle Verbindung erzielen, so muß man dafür sorgen, daß keine hohe Temperatur entsteht. Dies kann man dadurch erreichen, daß man ein Knallgas verwendet, bei dem eine mit großer Wärmeentwicklung verbundene momentane Vereinigung des gesamten Wasserstoffs und Sauerstoffs nicht eintreten kann. Man muß — mit anderen Worten — ein Knallgas verwenden, welches unexplosiv ist. Es gibt drei Mittel, solch Knallgas zu erhalten. Entweder man arbeitet unter vermindertem Druck, dann tritt keine Entzündung mehr ein, oder man verwendet Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff, die außerhalb der Explosibilitätsgrenze liegen, oder drittens, man verdünnt das Knallgas mit anderen Gasen, etwa mit Argon oder Kohlensäure.

Wenn man nun aber — wie es in der vorliegenden Arbeit geschieht — unexplosibles Gas verwendet, dann bedarf man wieder eines dauernd wirkenden Katalysators. Zu diesem Zweck

[10]) Vgl. Nernst, Theor. Chem. 6. Aufl. S. 683.

können die allgemein üblichen Katalysatoren wie etwa Platinschwamm nicht verwendet werden, da sie bekanntlich zerstörend auf Wasserstoffperoxyd einwirken. Daher wurde ein nicht materieller verwandt; als solcher erwies sich die stille elektrische Entladung vorzüglich geeignet, denn genau so wie Licht katalytisch wirken kann (Explosion von Chlorknallgas), so können auch die Vorgänge bei der stillen Entladung zur Katalyse benützt werden.

Bevor nun auf die eigentliche Arbeit eingegangen wird, müssen noch zwei Veröffentlichungen von Alexandre de Hemptinne besprochen werden, die sich auch mit der Darstellung von Wasserstoffperoxyd durch die stille Entladung befassen.

Im Jahre 1911 veröffentlicht Hemptinne[11]) eine Patentschrift, nach welcher er zwecks Gewinnung von Wasserstoffperoxyd nicht explosible Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff durch Berthelot'sche Röhren und mit Wasser beschickte Absorptionsflaschen im Kreislauf treibt. Die Patentbeschreibung enthält keinerlei Zahlen über die Ausbeuten. Er sagt aber, daß es mit Wasserstoffüberschuß besser ginge als mit Sauerstoffüberschuß. — Ferner erscheint von demselben Forscher die Arbeit: Sur la synthèse de l'eau oxygénée par l'action de l'effluve électrique.[12]) Diese Publikation war dem Verfasser der vorliegenden Arbeit bei Beginn seiner Untersuchungen völlig unbekannt, da sie in einer in Deutschland nicht gelesenen Zeitschrift — auch das Chem. Centralblatt hat darüber nicht referiert — erschienen ist. Erst nachdem der Verfasser der vorliegenden Arbeit in Gemeinschaft mit Franz Fischer[13]) eine längere Mitteilung über seine Untersuchungen betreffs der Synthese von Wasserstoffperoxyd veröffentlicht hatte, die schon die wesentlichen Ziele und Resultate seiner Arbeit enthielt, wurde durch eine kurze Notiz Hemptinnes in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft dessen Arbeit bekannt. Diese weicht nach Ziel und Methode völlig von der vorliegenden ab. Im wesentlichen untersucht Hemptinne die physikalischen Seiten des Problems, Stromausbeute usw.; die Arbeitsweise ist derart, daß er in den nach unten verlängerten und umgebogenen Entladungsraum der

[11]) D.R.P. 229573.

[12]) Hemptinne, Ann. de la société scientifique de Bruxelles, 1911.

[13]) Fischer u. Wolf, Ber. **44**, 2956 (1911).

Berthelotschen Röhre einige Kubikzentimeter Permanganat-Lösung bringt und die Zeit bis zur Entfärbung durch das gebildete Peroxyd feststellt. Hochprozentiges Wasserstoffperoxyd — worauf es in der vorliegenden Arbeit besonders ankam — hat er deswegen nie gehabt. Bei einem mehr präparativen Versuch hat er nach einer Stunde in 100 Kubikzentimeter Wasser, die in der Apparatur waren, 78 mg Wasserstoffperoxyd erhalten. Daraus folgt, daß die Lösung 0,078 Gewichtsprozente Wasserstoffperoxyd enthielt.

I. Versuche unter vermindertem Druck.

Da sich in der Literatur keine Angaben über die Explosibilität von Knallgas bei vermindertem Druck finden, so mußte die Grenze, unterhalb welcher eine Explosionsgefahr nicht mehr besteht, zunächst experimentell festgestellt werden.

Eine Saugflasche mit weitem Halse wurde an ihrer seitlichen Öffnung verschlossen und dann vollständig mit ausgekochter, gesättigter Chlornatrium-Lösung angefüllt. Darauf fing man in einem Explosions-Eudiometer über einer gleichen Lösung zirka 1 ccm Knallgas auf, verschloß das Rohr mit dem Daumen und brachte so das Eudiometerende unter das Flüssigkeitsniveau der Saugflasche. Wurde jetzt der seitliche Ansatz der Saugflasche geöffnet, so floß ein Teil der Lösung ab. Nachdem dies geschehen, wurde das Eudiometer durch einen Gummiring, der schon vorher auf das Rohr geschoben war, luftdicht im Halse der Saugflasche befestigt, und dann wurde ihr seitliches Rohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Ein eingeschaltetes Manometer gestattete, den Druck abzulesen. Zunächst wurde nun ein möglichst hohes Vakuum hergestellt und dann abwechselnd der Druck erhöht und gefunkt.

Die Resultate der einzelnen Versuche seien hier mitgeteilt. Die Höhe der Quecksilbersäule, wenn Explosion eintrat, betrug bei drei Versuchen: 606 mm, 607 mm, 595 mm oder im Mittel: 603 mm. Barometerstand: $p = 760$ mm, Temperatur: $t = 20^0$. Der Druck des Gases stellte sich also auf 760 — 603 = 157 mm bei 20^0 oder:

$$p_t = p_0 \cdot (1 + \alpha t)$$

$$p_0 = \frac{p_t}{1 + \alpha t} = \frac{157 \cdot 273}{293} = 146 \text{ mm bei } 0^0.$$

Bei zirka 146 mm Quecksilberdruck lag also die Grenze für die Explosibilität von Knallgas; dabei betrug der Partialdruck des Wasserdampfes im Knallgas 3,5 mm.[14])

Apparatur: Ein ½-Liter-Kolben mit langem Halse (K in Abb. 1) wurde durch einen gut dichtenden Gummistopfen ver-

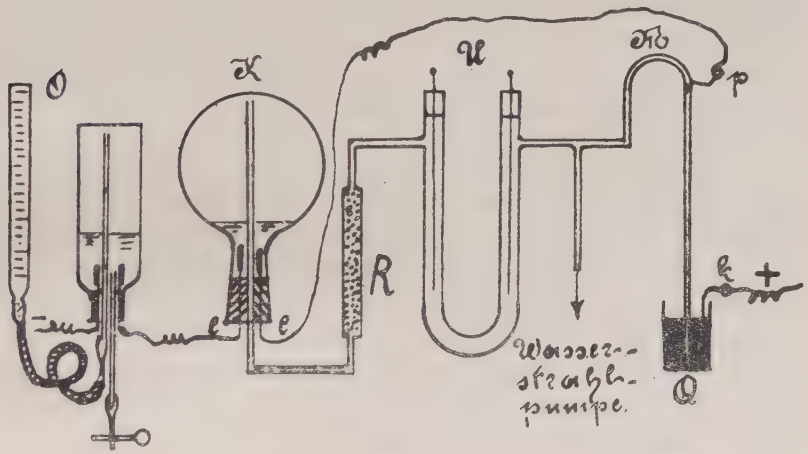

Abb 1.

schlossen, durch den ein enges Glasrohr bis fast auf den Boden reichte. Außerdem trug der Stopfen noch zwei Nickeldrahtelektroden (e). In den Kolben wurde soviel 60-prozentige Kalilauge gebracht, daß beim Umkehren gerade der Hals angefüllt war. Es durfte nur so wenig Lösung verwendet werden, weil bei der Elektrolyse unter vermindertem Druck die entwickelten Gasbläschen infolge ihres viel größeren Volumens starkes Schäumen der Flüssigkeit verursachen. Das aus dem Gummistopfen herausragende Glasrohr wurde durch Druckschlauch mit dem mit Watte beschickten, 20 cm langen Glasrohr R und dann mit dem U-Rohr U verbunden, welches zwei Aluminiumelektroden trug. Dieses stand weiter in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe; außerdem war das Quecksilbermanometer M eingeschaltet. In dieses war in ungefähr 73 cm Höhe über dem unteren Quecksilberniveau ein Platindraht p eingeschmolzen; der Kupferdraht k tauchte in das Quecksilbergefäß Q. Diese Einrichtung hatte den

[14]) Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl. S. 171.

folgenden Zweck: Wenn der eine Pol einer elektrischen Batterie mit der einen Elektrode von K, der andere mit k und außerdem p mit der anderen Elektrode von K leitend verbunden wurde, dann konnte erst in dem Augenblick in K Knallgas entwickelt werden, wo die Wasserstrahlpumpe das Quecksilber in M bis p emporgesaugt hatte, wenn also nur noch 3 cm Druck herrschte. Andererseits hörte die Gasentwicklung automatisch auf, sobald die Pumpe versagte oder die Apparatur undicht wurde. Außerdem war noch das Oettelsche Coulometer O zur Kontrolle der in K entwickelten Knallgasmenge in den Stromkreis gebracht.

Versuche: Die Wasserstrahlpumpe wurde in Tätigkeit gesetzt und die Entladungen des Induktoriums durch das U-Rohr gesandt. Diese gingen in Form eines dicken Fadens durch das Rohr, der sich mit besser werdendem Vakuum verbreiterte und fast das ganze Volumen erfüllte. Kühlung mit flüssiger Luft bewirkte, daß alle kondensablen Produkte sofort niedergeschlagen wurden. Daß das U-Rohr alles absorbierte, ergab sich daraus, daß in einem zweiten gleich dahinter geschalteten U-Rohr kein Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden konnte. Der mit Wasser ausgespülte Inhalt des ersten Gefäßes aber färbte Titanschwefelsäure intensiv gelb und reduzierte Kaliumpermanganat-Lösung. Die Versuche ergaben im einzelnen folgende Resultate:

1. Dauer zirka 8 Minuten, entwickelte Knallgasmenge 281 ccm, gebildetes Wasserstoffperoxyd **3,2** mg.

$$281 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 281}{22{,}4 + 11{,}2} = 150{,}5 \text{ mg.}$$

Daraus könnten werden: $150{,}5 \cdot \frac{17}{18} = 142$ mg Wasserstoffperoxyd.

Die Ausbeute betrug **2,25** % derjenigen, die sich ergeben hätte, wenn aller Sauerstoff des Knallgases zu Wasserstoffperoxyd reduziert worden wäre.

2. Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 55 ccm, Wasserstoffperoxyd **0,8** mg.

$$55 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 55 \cdot 17}{(22{,}4 + 11{,}2) \cdot 18} = 27{,}8 \text{ mg } H_2O_2,$$

d. h. **2,88** % der möglichen Ausbeute.

3. Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 54 ccm, Wasserstoffperoxyd **0,7** mg.

$$54 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 54 \cdot 17}{(22{,}4 + 11{,}2) \cdot 18} = 27{,}4 \text{ mg } H_2O_2,$$

d. h. **2,56** % der möglichen Ausbeute.

Es muß hier erwähnt werden, daß beim Ausspülen des U-Rohres jedesmal Nebel auftraten, die — wie es schien — sich nur schwer oder gar nicht in Wasser lösten. Da der Gedanke nahe lag, daß es sich hier um gasförmig entweichendes Wasserstoffperoxyd handeln könne, dessen Entstehen und schwere Kondensierbarkeit in der Literatur mehrfach erwähnt wird[15]), und das auch im weiteren Verlaufe dieser Arbeit eine sehr wichtige Rolle gespielt hat, so wurde bei den folgenden Versuchen das Ausspülen mit besonderer Vorsicht ausgeführt. Die Ausbeuten wurden z. T. sechsmal so hoch, obgleich immer noch kleinere Mengen Nebel entwichen. Es darf aber als sicher angenommen werden, daß mit geeigneterer Apparatur, die besonders ein Entweichen der Gase verhindert, und bei genauerer Herausarbeitung der günstigsten Versuchsbedingungen noch höhere absolute und prozentuale Ausbeuten erreicht werden können.

4. Dauer 12 Minuten, Knallgasmenge 70 ccm, Wasserstoffperoxyd **6,3** mg.

$$70 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 70 \cdot 17}{(22{,}4 + 11{,}2) \cdot 18} = 35{,}4 \text{ mg } H_2O_2,$$

d. h. **17,7** % der möglichen Ausbeute.

5. Dieselben Bedingungen wie bei Versuch 4, Wasserstoffperoxyd **6,0** mg, d. h. **16,9** % der möglichen Ausbeute.

Zwei weitere Versuche, bei denen das U-Rohr nicht mit flüssiger Luft, sondern mit einer Kältemischung (zirka — 20 °) gekühlt wurde, verliefen ergebnislos. Bei einer Kältemischung aus Eis und Ammoniumnitrat (zirka — 30 °) zeigte der Rohrinhalt mit Titanschwefelsäure eine schwache Gelbfärbung, die Titration ergab **0,15** mg Wasserstoffperoxyd.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden sämtlich bei einem Druck von 25 mm Quecksilber angestellt. Da bei diesem verhältnismäßig hohen Vakuum ständig nur sehr wenig Materie im

[15]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 86 (1861). Engler u. Nasse, Lieb. Ann. **154**, 215 (1870).

Rohr sich befindet, so konnte der Gedanke nicht fern liegen, den Druck zu erhöhen, damit dauernd mehr Materie durchladen würde. Die Bedingungen des folgenden Versuches waren: Dauer 13 Minuten, Druck 58 mm Quecksilber, Knallgasmenge 70 ccm, Wasserstoffperoxyd **1,5** mg, d. h. **4,25** % der möglichen Ausbeute. Dieses Resultat überrascht auf den ersten Blick, denn es widerspricht gerade den Erwartungen. Wenn man aber erwägt, daß bei dem erhöhten Druck die Entladung nicht mehr — wie oben gesagt — das ganze Rohr erfüllt, sondern als relativ dünner Faden auftritt dann scheint die Erklärung gegeben. Es verläßt sehr wahrscheinlich ein nicht geringer Bruchteil des Knallgases das Rohr unverändert, weil es gar nicht in die Entladungszone gelangt ist. Wenn diese Vermutung zutrifft, dann darf andererseits wohl auch angenommen werden, daß bei einem Druck unterhalb 25 mm noch günstigere Ausbeuten zu erwarten sind.

II. Versuche mit nicht explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff.

In Robert Bunsens „Gasometrische Methoden" findet man Seite 338, daß die Grenze der Entzündungsmöglichkeit durch einen Funken für ein Gemisch von Knallgas und Sauerstoff annähernd bei folgender Zusammensetzung liegt: 91 Raumteile Sauerstoff und 9 Raumteile Knallgas. Ein Gemisch von 91,3 Raumteilen Sauerstoff und 8,7 Raumteilen Knallgas explodierte nicht mehr, ein solches von 90,3 Raumteilen Sauerstoff und 9,7 Raumteilen Knallgas explodierte noch. Ein Gemisch von Sauerstoff und Knallgas explodiert also — mit anderen Worten — nicht mehr, wenn zu einem Raumteil Knallgas mehr als das zehnfache Volumen Sauerstoff gefügt wird. Andere Forscher finden hierfür andere Zahlen.[16]) Nach Davy muß man mehr als 9 Raumteile zufügen, nach Gay-Lussac genügen 5 Teile Sauerstoff, nach Turner benötigt man dazu 14 Raumteile, nach einem anderen Forscher 10,68.

Die Verschiedenheit dieser Angaben hängt wohl mit der jeweiligen Verschiedenheit in bezug auf die Feuchtigkeit des Gases,

[16]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. Heidelberg 1907, Bd. I, Abt. 1, S. 96.

auf seine Temperatur und auf die Art und Stärke des Funkens zusammen. Es schien deshalb geraten, die Grenze der Explosibilität für die vorliegenden Versuchsbedingungen neu zu bestimmen, und zwar wurde sie festgestellt für einen Überschuß an Sauerstoff wie auch für einen Überschuß an Wasserstoff. Sie wurde gefunden für überschüssigen Sauerstoff bei der Zusammensetzung: zirka 5,45 Vol. Proz. Wasserstoff und 94,55 Vol. Proz. Sauerstoff, d. h. bei 8,17 Raumteilen Knallgas und 91,83 Raumteilen Sauerstoff, d. h. also, wenn man zu einem Raumteil Knallgas zirka 11,3 Raumteile Sauerstoff hinzugibt. Ferner wurde die Grenze bestimmt für einen Überschuß an Wasserstoff, und sie wurde gefunden bei der Zusammensetzung: zirka 5,3 Vol. Proz. Sauerstoff und 94,7 Vol. Proz. Wasserstoff, also bei 15,9 Vol. Proz. Knallgas und 84,1 Vol. Proz. Wasserstoff, d. h. wenn man zu einem Raumteil Knallgas 5,3 Raumteile Wasserstoff fügt. Die Angaben in der Literatur sind schwankend, B u n s e n gibt darüber nichts an. Die Zahlen der anderen Forscher sind: 9,7, 9, 3,93 Vol. usw.

Aus diesen Untersuchungen ging hervor, daß auf alle Fälle Gemische, welche 3 % Wasserstoff neben 97 % Sauerstoff oder 3 % Sauerstoff neben 97 % Wasserstoff enthalten, durch den Funken nicht explodieren und deshalb gefahrlos der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt werden können.

Wenn man nun mittels der stillen elektrischen Entladung aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen Wasserstoffperoxyd, nicht aber Wasser erzielen will, so wird man zunächst naturgemäß von einem Gemisch ausgehen, welches einen Überschuß an Sauerstoff enthält. Mit einem solchen Gemisch wurden Versuche angestellt, es wurde aber dabei kaum Wasserstoffperoxyd*), sondern

*) Als die anfänglich gemachten Versuche nach einiger Zeit wiederholt wurden, zeigten sich mehrmals relativ große Mengen von Wasserstoffperoxyd (intensive Gelbfärbung mit Titansäure). In anderen Fällen blieb die Reaktion vollständig aus. Es ergab sich schließlich, daß es sich um die Einwirkung von Ozon auf Alkohol handelte. Das Rohr war anfangs gelegentlich zwecks schnellerer Trocknung mit Alkohol ausgespült worden, und es blieben dann Spuren dieses Körpers darin zurück. Daß bei der Oxydation von Alkohol durch Ozon Wasserstoffperoxyd gebildet wird, ließe sich leicht durch das Experiment zeigen. In ein Reagenzglas wurde etwas Alkohol und Titanschwefelsäure gebracht, und dann wurde ozonisierter Sauerstoff in die Flüssigkeit eingeleitet. Fast momentan färbte sich der Rohrinhalt schwach gelb, der Ton wurde immer dunkler, bis die Flüssigkeit dunkelrotbraun aussah. Sie roch sauer und nach Aldehyd. Die Beobachtung der Bildung von Wasserstoffperoxyd durch die Einwirkung von Ozon auf Alkohol steht vollständig im Einklang mit den Untersuchungen von Harries. (Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. I, 1, S. 44.)

vorwiegend Ozon erzeugt. Dies ist z. B. bei einem nicht explosiblen Gemisch von 3 Teilen Wasserstoff und 97 Teilen Sauerstoff der Fall. Daß vorwiegend Ozon entsteht, liegt wohl an den Massenverhältnissen. Nehmen wir die Bildungsgeschwindigkeit für Ozon und Wasserstoffperoxyd einmal annähernd gleich an, so werden natürlich in der Zeiteinheit mehr Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Ozon oxydiert als unter Bildung von Wasserstoffperoxyd reduziert. Nun wirken aber Ozon und Wasserstoffperoxyd unter gegenseitiger Zersetzung aufeinander ein; wenn also während der Entladung mehr Ozon vorhanden ist als Wasserstoffperoxyd, so bleibt nach der Entladung nur eine verminderte Menge Ozon übrig, aber kein Wasserstoffperoxyd.

Daß Ozon auf Wasserstoffperoxyd zersetzend einwirkt, ist schon 1858 von Schönbein beobachtet worden[17]). Von manchen Forschern wurde dem widersprochen; deshalb hat Schöne[18]) im Jahre 1879 die gegenseitige Zersetzung von O_3 und H_2O_2 noch einmal nachgeprüft und bestätigt. In verdünnter Lösung ist die Einwirkung keineswegs momentan; man darf aber annehmen, daß konzentriertes Wasserstoffperoxyd und konzentriertes Ozon sehr heftig miteinander reagieren.

Schöne hat folgendes festgestellt: Er fing über Wasser in einem Kolben, der mit seinem Halse in eine Wanne tauchte, eine bestimmte Menge von 5-prozentigem Ozon auf. Dann führte er, ebenfalls von unten, in den Kolben in einem Röhrchen eine bestimmte Menge von 1-prozentigem Wasserstoffperoxyd ein. Der Kolben wurde nun unter Wasser geschlossen und geschüttelt. Nachher zeigte sich sowohl der O_3-Inhalt als auch der H_2O_2-Inhalt des Kolbens vermindert. Bei überschüssigem H_2O_2 waren in einem Versuche nach einer halben Stunde 51,4 % des vorhanden gewesenen O_3 zerstört und nach einer Stunde 98,5 %. Genau um denselben Betrag erwies sich der Sauerstoffgehalt des angewendeten H_2O_2 vermindert, woraus hervorgeht, daß H_2O_2 und O_3 sich gegenseitig zersetzen nach der Gleichung:

$$O_3 + H_2O_2 = O_2 + H_2O + O_2,$$

d. h. das H_2O_2 als Reduktionsmittel reduziert das O_3 unter Bildung von Wasser zu O_2. Dieser Vorgang entspricht vollkommen

[17]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. (1) 77, 130.
[18]) Schöne, Lieb. Ann. 196, 239 (1879).

der Anschauung, daß das Ozon das Oxydationsprodukt und das Wasserstoffperoxyd das Reduktionsprodukt des zweiatomigen Sauerstoffs ist. Damit steht auch im Einklang, daß durch Einwirkung von Ozon auf Wasser kein Wasserstoffperoxyd entsteht. Diese Reaktion geht nur bei Gegenwart von oxydierbaren Körpern vor sich.[19]) Aus all dem Gesagten erklärt es sich nun, daß man Wasserstoffperoxyd in hervorragender Ausbeute erhält, wenn man mit Gemischen arbeitet, die Wasserstoff in Überschuß enthalten.

Ehe nun zur Besprechung der Apparatur und der einzelnen Versuche übergegangen wird, sei noch eine Bemerkung vorangeschickt. Für die quantitativen Versuche war es von größter Wichtigkeit, ein Gasgemisch herzustellen, dessen Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff genau bekannt war. Daher wurde anfangs Wasserstoff verwendet, der durch Elektrolyse von 10%-iger Kalilauge dargestellt war. Er wurde in einer auf den Kopf gestellten 11 Liter-Flasche aufgefangen. Als Absperrflüssigkeit diente verdünnte Kalilauge. Befand sich nun eine bestimmte Menge Wasserstoff in der Flasche, dann wurde mit Hilfe von 2 Nickelelektroden elektrolytisch noch soviel Knallgas in der Flasche entwickelt, bis das gewünschte Verhältnis Wasserstoff : Sauerstoff wie 97 : 3 erreicht war. So wurde das Gasgemisch für die ersten orientierenden Versuche erzielt. Der elektrolytische Wasserstoff war aber nicht sauerstofffrei, wie eine gelegentliche Explosion des Elektrolysiergefäßes bewies, darum wurde später der Wasserstoff rein chemisch im Kippschen Apparat durch Einwirkung von Aluminium auf konzentrierte Natronlauge gewonnen, der nach Angaben aus der Literatur[20]) besonders rein sein soll. Aber auch dieser Wasserstoff wurde vor dem Gebrauch noch im Quarzrohr über glühendem Platinasbest von Sauerstoff befreit. So gelang es schließlich, ganz einwandfreien Wasserstoff zu erzielen.

Es erscheint vorteilhaft, nunmehr die Apparatur zu beschreiben, wie sie nach mannigfachen Abänderungen und Verbesserungen schließlich als zweckmäßig hergerichtet wurde. Es sei vorherbemerkt, daß diese Anordnung bei allen quantitativen Versuchen sich sehr gut bewährt hat.

[19]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. I, 1, S. 128.
[20]) Gmelin-Kraut, a. a. O. S. 72.

Apparatur: Durch das Rohr R (Abb. 2), das mit einem Reservoir in Verbindung stand, konnte die 11 Liter-Flasche G bei geeigneter Stellung der Hähne m, c, b, e, D und l vollständig mit verdünnter Kalilauge gefüllt werden. War dies geschehen, so wurden m und e geschlossen, und vom Kippschen Apparat wurde über a Wasserstoff in G eingeleitet; die verdrängte Kalilauge floß durch f ab. Von dem so aufgefangenen Wasserstoff wurden

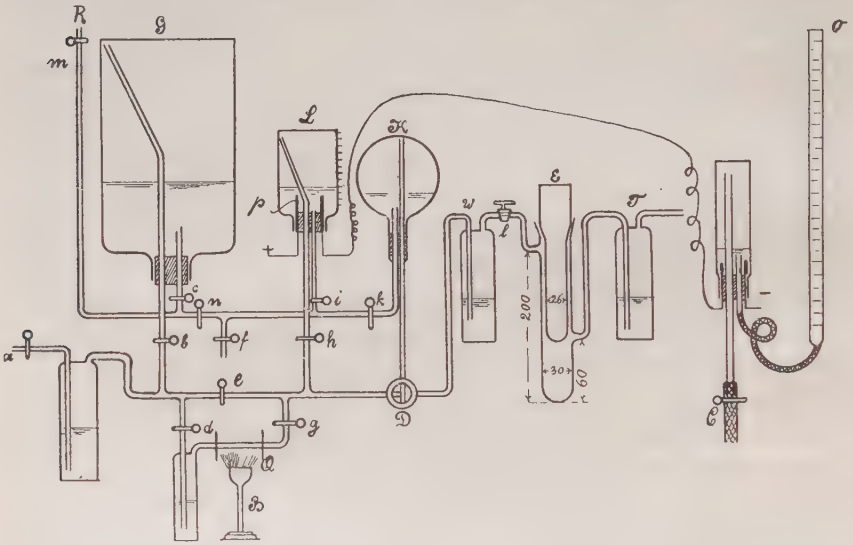

Abb. 2.

durch Lösen einer Schlauchverbindung bei b einige ccm abgezapft und im Eudiometerrohr auf Explosivität geprüft. War das Gas in G unexplosiv befunden, so konnte es, wenn m wieder geöffnet wurde, gefahrlos durch das mit platiniertem Asbest gefüllte, von einem Bunsenbrenner mit breiter Flamme angeheizte Quarzrohr Q zwecks Befreiung von Sauerstoffspuren und dann weiterhin über h in die zirka 1200 ccm fassende Flasche L, die anfangs auch mit Kalilauge gefüllt war, gepreßt werden.*) Wenn n geschlossen war, ließ man die Lauge aus L durch f soweit abfließen, bis sich ein Liter Gas in der Flasche befand, was an einer Eichmarke leicht zu erkennen war. Die Hähne b, c und i

*) Zunächst mußte natürlich die Rohrleitung über D und l mit diesem reinen Wasserstoff ausgespült werden, worauf l geschlossen wurde.

wurden geschlossen. Jetzt öffnete man den Hahn l und erreichte durch leichtes Ansaugen an der Waschflasche T, daß das Gas in L unter Atmosphärendruck kam. War dies geschehen, so wurde h geschlossen und mittels der beiden Nickelelektroden p, die in L hineinragten, der Rest der noch in L befindlichen Kalilauge elektrolysiert, bis das gewünschte Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff erreicht war. Die gebildete Knallgasmenge wurde an dem zugeschalteten Oettelschen Coulometer O abgelesen. Alsdann wurden i, k und h geöffnet und der Dreiweghahn D so gestellt, daß Verbindung zwischen L und dem Rundkolben K, der zunächst auch mit Kalilauge gefüllt war, bestand. Nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren suchten sich nun die Niveaus in K und L auszugleichen, so daß das Gasgemisch in den außen in Zehntel-Liter geteilten Rundkolben gelangte. Wurden $^2/_{10}$ Liter abgelesen, so schloß man den Hahn k. Darauf wurde durch geeignetes Drehen von D und Öffnen von l ein etwa vorhandener Überdruck in K nach außen abgeleitet.

Die Waschflasche W diente bei den Versuchen als Blasenzähler zur Kontrolle der Durchströmungsgeschwindigkeit; außerdem gestattete sie, je nach der Natur der vorgelegten Flüssigkeit, das Arbeiten mit trockenem oder feuchtem Gas. Daran schloß sich die Berthelotsche Röhre E, deren Größenverhältnisse aus den beigefügten Zahlen (mm) zu ersehen sind. Dieselbe war innen und außen mit Stanniol belegt. Die Waschflasche T enthielt Titansäure-Lösung zur Kontrolle, ob alles Wasserstoffperoxyd in dem Berthelotschen Rohr kondensiert blieb. Nur bei ganz großer Gasgeschwindigkeit färbte sich die Lösung in T gelb. Bei den quantitativen Versuchen wurde alles Peroxyd in E zurückgehalten.

Vor jedem Versuch wurde die Apparatur zwischen D und T zur Verdrängung der Luft mit Wasserstoff ausgespült. Dann schickte man noch 0,7 Liter des jeweiligen Gasgemisches durch; so durfte man sicher sein, daß alle Luft, die etwa Explosion hervorrufen konnte, verdrängt und daß die Apparatur mit dem für den Versuch erwünschten Gasgemisch angefüllt war.

A. Orientierende Vorversuche.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit einem Gasgemisch aus elektrolytischem Wasserstoff und Knallgas ausge-

führt. Da der elektrolytische Wasserstoff meist etwas Sauerstoff enthält, so war der Sauerstoffgehalt des Gases wahrscheinlich ein wenig höher als der beabsichtigte und berechnete. Trotzdem geben die Versuche einen interessanten Aufschluß über den Einfluß der Temperatur, bei welcher das Berthelotsche Rohr während der Durchladung gehalten wurde. Es sei noch bemerkt, daß das Gas in der Waschflasche W (Abb. 2) durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde.

1. Versuche bei Zimmertemperatur:

Bei diesen Versuchen steckte das Berthelotsche Gefäß in Wasser von 22°.

Sauerst. i. Gasgem.	Liter Gas pr. Stde.	Liter Gas	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
4 %	0,167	0,5	1,96	3,92	6,45
4 %	0,363	1,0	1,803	1,803	3,00
4 %	0,725	2,0	1,532	0,766	1,26
4 %	1,0	0,25	0,48	2,72	4,48

2. Versuche bei — 20°:

Das Berthelotsche Gefäß steckte in einer Kältemischung.

4 %	0,5	1,0	20,83	20,83	34,2
3 %	0,286	0,5	7,65	15,3	33,5
3 %	0,25	0,5	3,05	6,1	13,4

Der Einfluß der Temperatur ist unverkennbar. Das Entladungsrohr wurde deshalb mit Alkohol von ca. — 80° umgeben.

3. Versuche bei — 80°:

4 %	0,286	1,0	33,0	33,0	54,3
3 %	0,2	0,1	2,8	28,0	61,25

Noch höher stiegen die Werte, als das Berthelotsche Gefäß in flüssige Luft gebracht wurde.

4. Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft:

Die nachstehend angegebenen Versuche sind alle mit einem Gasgemisch von 3 % Sauerstoff und möglichst mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit von ⅓ Liter pro Stunde ausgeführt. Trotzdem schwanken die Resultate, aber sie sind fast sämtlich höher als beim besten der bisher beschriebenen Versuche, der bei — 80° angestellt war.

Sauerst. i. Gasgem.	Liter Gas pr. Stde.	Liter Gas	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
3 %	0,333	0,5	14,05	28,1	61,8
3 %	0,313	0,4	15,82	39,7	87,5
3 %	0,333	0,5	13,4	26,8	59,0
3 %	0,333	0,5	14,9	29,8	65,0
3 %	0,333	0,5	17,2	34,4	75,6
3 %	0,45	0,15	4,15	27,6	60,8

Es muß noch erwähnt werden, daß bei den Versuchen ad 3. und 4. das Berthelotsche Rohr nur bis zu dem unteren Ansatzrohr gekühlt wurde. Man wollte dadurch erreichen, daß der größte Teil des Kondensates erst unterhalb des Durchladungsraumes sich abschied, so daß keine Isolationsfehler auftreten konnten.

Ferner bedarf die letzte Staffel der Tabellen „% der Theorie" einer Erklärung. Wenn im Gasgemisch 3 % Sauerstoff sind, so sind im Liter 30 ccm oder, da das ccm Sauerstoff unter Normalbedingungen 1,429 mg wiegt, $30 \cdot 1{,}429 = 42{,}87$ mg Sauerstoff enthalten. Wenn 32 g Sauerstoff quantitativ zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden, so werden daraus 34 g gebildet. Aus einem Liter unseres Gasgemisches könnten wir also bei einer Ausbeute von 100 „% der Theorie" $\frac{42{,}87 \cdot 34}{32} = 45{,}5$ mg H_2O_2 gewinnen. Vergleicht man damit in der letzten Tabelle die Staffel 5, so sieht man, daß im Versuch II 39,7 mg, also 87,5 % der Theorie sich gebildet hatten.

Mit dem Rest des Sauerstoffes kann nun dreierlei geschehen sein. Entweder er ist unverändert durch das Rohr gegangen, oder er ist in Ozon verwandelt worden, oder er ist zu Wasser reduziert worden. Nimmt man das letztere an, so läßt sich leicht eine Aussage über die Konzentration der so dargestellten Lösung von Wasserstoffperoxyd in Wasser machen. Sind nämlich in Versuch II 12,5 % des in die Berthelotsche Röhre geschickten Sauerstoffs also $42{,}87 \cdot 0{,}125 = 5{,}36$ mg Sauerstoff zu Wasser geworden, so sind daraus $\frac{5{,}36 \cdot 18}{16} = 6{,}03$ mg Wasser entstanden. In Versuch II wurden dann erhalten: 39,7 mg $H_2O_2 + 6{,}03$ mg $H_2O =$ 45,73 mg Lösung, d. h. die Lösung enthielt 86,9 Gewichtsprozente. Man sieht also, daß bei obiger Annahme die Zahlen der sechsten Staffel jeweils annähernd auch den Gehalt der Wasserstoffperoxyd-Lösung angeben. Sicher waren diese Lösungen noch

konzentrierter, denn ein Teil des Sauerstoffs — das war am Geruch zu erkennen — hat die Röhre immer als Ozon verlassen, konnte also nicht zu Wasser geworden sein.

Wenn aus den oben angeführten Gründen diesen Werten und Berechnungen auch nicht absolute Genauigkeit und Richtigkeit beizumessen ist, so darf andererseits doch behauptet werden, daß schon bei diesen Vorversuchen reichlich hohe Konzentrationen von Waserstoffperoxyd erreicht wurden. Es handelte sich nun darum, die einzelnen Versuchsbedingungen genauer zu studieren, die günstigsten herauszuarbeiten und durch Vereinigung derselben das Optimum für die Wasserstoffperoxydausbeute anzustreben.

B. Untersuchungen über den Einfluß der einzelnen Versuchsbedingungen.

1. Vorbereitende Versuche.

Als nächstliegendes Ziel mußte ins Auge gefaßt werden, Konstanz in die Resultate zu bringen, Man bedenke, daß z. B. bei den Versuchen mit flüssiger Luft trotz sehr sorgfältigen Arbeitens die Werte zwischen 59 % und 87,5 % schwanken. Bei richtiger Versuchsstellung durften sich so große Unterschiede von fast 30 % nicht ergeben. Es war noch eine unbekannte Fehlerquelle vorhanden, die erkannt und beseitigt werden mußte.

So wurden Versuche bei der Temperatur des schmelzenden Eises gemacht, besonders deswegen, weil diese Temperatur leicht zu halten und stets wiederzufinden ist.

Wenn man aus den Mittelwerten der Vorversuche eine Kurve, die den Einfluß der Temperatur dartut, aufstellt, so ergibt sich folgendes Bild. (Vgl. Abb. 3.)

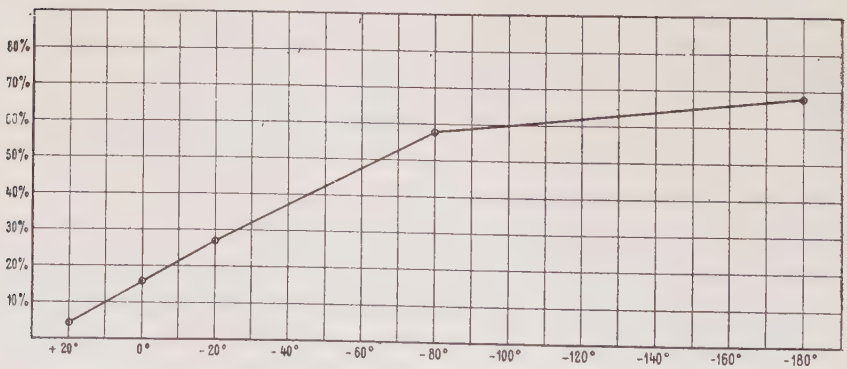

Abb 3.

Danach müßten bei Eistemperatur etwa 15 % Ausbeute zu erwarten sein. Das Experiment ergab einmal 51,5 %, das andere Mal 34,2 %. Man sieht also wieder große Unstimmigkeit.

Darauf wurden Versuche gemacht unter Verwendung von Bombenwasserstoff, der vorher noch durch ein enges, glühendes Porzellanrohr mit einliegender Palladiumdrahtspirale geleitet wurde. Die Resultate waren 32 %, 41,7 % 26,2 %, 47 %, 57,2 %. Man sieht auch hier ein gewaltiges Schwanken der Werte.

Die Erklärung für die geringe Übereinstimmung in den Ergebnissen schien schließlich durch folgende Erwägung gegeben: Wenn in dem Berthelotschen Rohr Wasserstoff und Sauerstoff durchladen wurden, dann stellte sich ein bestimmtes Gleichgewicht her zwischen Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd, Ozon und Wasser. Es bestanden also Wasserstoffperoxyd und Ozon nebeneinander, die natürlich in dem Augenblick, wo das Induktorium am Schlusse des Versuches abgestellt wurde, unter gegenseitiger Zersetzung miteinander reagierten. Je nachdem nun von der Unterbrechung des Versuches bis zum Ausspülen des Entladungsrohres eine kürzere oder längere Zeit verfloß, mußten demgemäß auch die durch Ozon zerstörten Mengen Wasserstoffperoxyd variieren.

Auf Grund dieser Überlegung wurde nunmehr am Schlusse jedes Versuches die Berthelotsche Röhre durch einen starken Wasserstoffstrom ausgeblasen, damit das „schädliche" Ozon sofort aus der Nähe des Wasserstoffperoxyds gebracht würde; und mit einem Schlage ergaben sich konstante Werte. Die folgende Tabelle möge hierüber Auskunft geben:

Sauerstoff i. Gasgem.	Liter Gas	Dauer Min.	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
3 %	0,2	45	4,9	24,5	53,75
3 %	0,2	40	4,65	23,25	51,25
3 %	0,2	45	4,25	21,25	46,8
3 %	0,2	45	4,5	22,5	49,3
3 %	0,2	45	4,55	22,75	49,9
3 %	0,2	45	4,55	22,75	49,9

Die Titration des Wasserstoffperoxyds erfolgte mit einer Kaliumpermanganatlösung, die $\frac{1}{17}$ normal war, d. h. bei der 1 ccm 1 mg Wasserstoffperoxyd angab. Ein Tropfen Permanganat

bedeutet demgemäß ungefähr 0,05 mg H_2O_2, oder, wie ein Vergleich der Versuche 4 und 5 zeigt, 0,5 %. Man wird also bei der Größenordnung der Versuchsmengen niemals mehr als eine Genauigkeit auf zirka 0,5 % erwarten dürfen.

Nachdem es so gelungen war, innerhalb einer gewissen Fehlergrenze gut übereinstimmende Resultate zu erzielen, durfte man daran denken, einige Bedingungen abzuändern, um den Einfluß dieser Variationen kennen zu lernen. Es schien interessant, einmal festzustellen, wieviel Ozon bei dem Gleichgewicht, von dem oben gesprochen wurde, gebildet wird. Dies ließ sich leicht machen, indem man jetzt absichtlich das Rohr nach dem Versuch längere Zeit sich selbst überließ, damit eine gegenseitige Zersetzung von Wasserstoffperoxyd und Ozon stattfand. Das Resultat war reichlich überraschend. Es wurde nach viertelstündigem Stehen nicht nur nicht weniger Wasserstoffperoxyd titriert, sondern die Ausbeute stieg um über 10 %.

Auf Grund dieser Erfahrung mußte die Anschauung von der „schädlichen" Wirkung des Ozons verlassen werden. Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd in feuchtem Gas, die weiter unten zu beschreiben sind, führten zu der Erkenntnis, daß lediglich die schwere Kondensierbarkeit des gasförmigen Wasserstoffperoxyds — und so wird es ja zunächst gebildet — die Schuld an den schwankenden Ausbeuten trug. Man mußte dem am Schluß des Versuches noch gasförmig vorhandenen Wasserstoffperoxyd Gelegenheit geben, sich quantitativ niederzuschlagen, oder man mußte es quantitativ verjagen — was anfänglich beim Abblasen mit Wasserstoff geschehen war —, wenn man übereinstimmende Werte erlangen wollte. Man durfte aber nicht ohne weiteres das Rohr öffnen und ausspülen, weil dann sicher ein Teil des Gases dabei entwich. So wurde bei fast allen folgenden Versuchen am Schlusse noch eine Viertelstunde mit dem Öffnen gewartet.

2. Einfluß der Stromstärke, mit welcher das Induktorium primär betrieben wurde.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wurde das Induktorium mit einer primären Stromstärke von 4,5—4,6 Ampère bei einer Spannung von 4 Volt betrieben. Es wurde zunächst der Einfluß der Änderung der Stromstärke geprüft. Die Ergebnisse seien in folgenden Tabellen wiedergegeben.

Konstante Bedingungen: Dauer 45 Minuten, Gasmenge 0,2 Liter, am Schluß mit Wasserstoff abgeblasen.

Stromstärke Amp.	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Liter	% der Theorie
3	1,2	6,0	13,2
3	1,15	5,75	12,6
4	3,35	16,75	36,7
4	3,25	16,25	35,7
5	3,1	15,5	34,0
6	2,9	14,5	31,9
6	2,8	14,0	30,8

Zur Kontrolle wurde jetzt wieder ein Versuch unter Verwendung von 4,6 Ampère Stromstärke gemacht:

Stromstärke Amp.	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
4,6	4,5	22,5	49,3

Dieser Wert stimmt sehr gut mit den früher erhaltenen (s. S. 19) überein. Man sieht also, daß die Stromstärke von 4,6 Ampère die günstigste ist.

Ein Versuch, der bei 6 Ampère, Stromstärke durchgeführt wurde, der aber nur **21** Minuten dauerte, ergab 60,8 % Ausbeute. Dieses Resultat führte dazu, nunmehr erst den Einfluß der Gasgeschwindigkeit zu untersuchen.

3. Einfluß der Gasgeschwindigkeit.

Die folgende Tabelle möge den Einfluß der Gasgeschwindigkeit zeigen. Der verwandte Wasserstoff war absolut rein.

Konstante Bedingungen: Gasmenge 0,2 Liter, 3 % Sauerstoff, Stromstärke 4,6 Ampère, trockenes Gas, ¼ Stunde Ruhe nach Schluß des Versuches.

Dauer Min.	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
45	3,75	18,75	41,2
45	3,6	18,0	39,6
45	3,7	18,5	40,6
30	4,85	24,25	53,3
30	4,75	23,75	52,2
22	4,0	20,0	44,0
22	4,15	20,75	45,5
11	1,7	8,5	18,7
11	1,75	8,75	19,2

Der Einfluß der Durchströmungsgeschwindigkeit ist unverkennbar; es gibt ein Optimum, und dasselbe liegt bei der Geschwindigkeit ¾ Liter pro Stunde.

Schon aus dieser Untersuchung erklärt sich, warum Hemptinne[21]) nur so geringe Ausbeuten finden konnte. Er arbeitete mit Gasgeschwindigkeiten von 100 und mehr Litern pro Stunde. Der größte Teil des gebildeten Peroxyds dürfte trotz der vorgelegten Permanganat-Lösung gasförmig fortgegangen sein, ähnlich wie Verfasser es mehrfach beobachtet hat, daß Wasserstoffperoxyd, wenn es noch gasförmig durch Titansäure-Lösung in schnellem Strome geleitet wird, nur zum geringen Teil unter Bildung der gelben Pertitansäure reagiert.

4. Einfluß der Gasfeuchtigkeit.

Es seien zunächst die Resultate bei Verwendung von feuchtem Gas mitgeteilt.

Konstante Bedingungen: Gasmenge 0,2 Liter, 3 % Sauerstoff, Stromstärke 4,6 Ampère, Dauer 30 Minuten.

mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
5,6	28,0	61,4
5,45	27,25	60,0

Man sieht also ein Steigen der Ausbeute um zirka 8 %.

Wie mehrere Versuche zeigten, hatte bei Verwendung von feuchtem Gas weder das Ausspülen mit Wasserstoff noch das Abwarten nach Schluß des Versuches auf die Resultate irgendwelchen Einfluß. Man darf sich wohl vorstellen, daß das gebildete Wasserstoffperoxyd mit dem Wasserdampf zusammen leichter kondensiert wurde. Die Tatsache, daß die Ausbeuten noch gestiegen sind, spricht sehr für diese Annahme. Wir erkennen also, daß Gasfeuchtigkeit nicht nur das Abwarten ersetzt, sondern sogar noch höhere Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd ermöglicht.

Vielleicht erklärt sich die Differenz der früheren und der jetzigen Werte folgendermaßen: Man muß als sicher annehmen, daß die nach dem Gleichgewicht am Schlusse des Versuches vorhandenen Mengen Wasserstoffperoxyd und Ozon aufeinander

[21]) Hemptinne, a. a. O. (Anm. 12).

einwirken; und diese Reaktion geht um so heftiger und schneller, je konzentrierter die Agentien sind. Nun wird aber das gebildete Wasserstoffperoxyd durch den Wasserdampf, mit dem es kondensiert wird, stark verdünnt. Man kann den Grad der Verdünnung ungefähr berechnen. Das Gas, das für den Versuch verwendet wurde, ging zunächst durch eine mit Wasser von zirka 15° gefüllte Waschflasche. Die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur beträgt 12,7 mm. Die 200 ccm Gasgemisch enthielten also im ganzen $\frac{12{,}7 \cdot 200}{760}$ d. h. rund 3,4 ccm Wasserdampf; diese entsprechen einem Gewicht von $\frac{3{,}4 \cdot 18}{22{,}4} = 2{,}02$ mg. Addieren wir diese 2,02 mg zu den 5,6 mg Wasserstoffperoxyd, die nach Versuch II titriert wurden, so ergeben sich 7,62 mg Lösung; und man findet leicht, daß dieselbe zirka 73 prozentig war. Diese Lösung reagierte aber sicher nicht mehr so energisch mit Ozon, als das reine Peroxyd, das sich niederschlug, wenn trockenes Gas vorhanden gewesen wäre, da ja in diesem Falle das gebildete Wasserstoffperoxyd immer noch viel höher prozentig sein muß. Denn selbst wenn etwa der gesamte nicht zu Wasserstoffperoxyd reduzierte Sauerstoff zu Wasser geworden wäre — was sicher nie der Fall war —, mußte die Konzentration bei der Verwendung von trockenem Gas immer höher geblieben sein als bei der Verwendung von feuchtem.

5. Einfluß des Sauerstoffgehalts im Gasgemisch.

Um Explosionen zu vermeiden, die anfänglich doch gelegentlich eingetreten waren, wurden bisher fast nur Gasgemische von 3 % Sauerstoffgehalt verwendet. Es galt nun zu erfahren, wie eine Abnahme resp. Zunahme des prozentualen Sauerstoffgehaltes die Ausbeuten beeinflußt.

Vorausgeschickt sei, daß die folgenden Versuche mit völlig reinem Wasserstoff unternommen wurden. Zur Kontrolle wurde zweimal nur feuchter Wasserstoff durchladen, aber es gelang nicht, auch nur Spuren von Wasserstoffperoxyd mit Titansäure zu finden, obgleich diese Reaktion doch noch Verdünnungen von 1 : 1 800 000 angibt.[22])

[22]) Vgl. Abegg-Auerbach, Handbuch, Bd. II, S. 29.

Ferner seien noch einige Zahlen aufgeführt, die für die Berechnung der folgenden Werte wichtig sind. Zunächst: Wieviel ccm Knallgas müssen zu einem Liter Wasserstoff hinzugefügt werden, damit eine bestimmte Sauerstoffkonzentration erreicht wird?

Setzen wir den Prozentgehalt an Sauerstoff im Gasgemisch = p, so sind in 100 ccm Gas p ccm Sauerstoff oder 3p ccm Knallgas; wir müssen also zu der Menge 100—3p ccmWasserstoff 3p ccm Knallgas geben, um ein Gasgemisch von p % Sauerstoff zu erhalten. Auf Grund dieser Überlegung ergibt sich die Knallgasmenge, die zu einem Liter Wasserstoff zu addieren ist, durch folgende Proportion:

$$100 - 3p : 3p = 1000 : x$$

$$x = \frac{3 \cdot p \cdot 1000}{100 - 3p}$$

Setzen wir in diese Gleichung für p der Reihe nach die Zahlen 1, 2, 3, 3.5, und 4 ein, so erhalten wir die Knallgasmengen, um die vermehrt ein Liter Wasserstoff ein Gasgemisch ergibt mit 1 %, 2 %, 3 %, 3,5 % und 4 % Sauerstoffgehalt, diese Zahlen sind: 31 ccm, 64 ccm, 99 ccm, 117 ccm und 136 ccm.

Weiter muß angegeben werden, wie hoch jeweils bei diesen Sauerstoffgehalten die maximalen Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd sein werden, damit es möglich ist, bei jedem Versuch bezugnehmend auf diese Werte die sog. „% der Theorie" zu berechnen.

Auf Seite 17 ist angegeben worden, daß bei 3 % Sauerstoffgehalt aus einem Liter Gas höchstens 45,5 mg Wasserstoffperoxyd gebildet werden können. Ein Liter 1prozentiges Gas würde demnach $\frac{45,5}{3}$ 15,17 mg liefern. Bei 2 %, 3,5 % und 4 % müßten folgende Werte sich ergeben: 30,3 mg, 53,1 mg und 60,7 mg.

Es seien nunmehr die einzelnen Resultate mitgeteilt.

Konstante Bedingungen: Gasmenge 0,2 Liter, Stromstärke 4,6 Ampère, Dauer 30 Minuten, trockenes Gas und 15 Minuten mit dem Öffnen am Schluß des Versuches gewartet.

% Sauerstoff	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
1	1,3	6,5	42,8
1	1,1	5,5	36,2
1	1,3	6,5	42,8
1	1,28	6,4	42,2
			Mittelwert: 41,0 %.
2	2,6	13,0	42,8
2	2,55	12,75	42,2
2	2,7	13,5	44,6
			Mittelwert: 42,2 %.
3	4,85	24,25	53,3*)
3	4,75	24,75	52,2*)
3	4,83	24,15	53,0
			Mittelwert: 52,8 %.
3,5	6,58	32,9	61,8
3,5	6,6	33,0	62,2
3,5	6,6	33,0	62,2
			Mittelwert: 62,1 %.
4	7,15	35,75	58,8
4	7,2	36,0	59,3
4	7,2	36,0	59,3
			Mittelwert: 59,1 %.

Die günstigste Sauerstoffkonzentration für die vorliegenden Versuchsbedingungen liegt also bei 3,5 %. Dieses Resultat überrascht ein wenig, weil es nicht dem entspricht, das man theoretisch vorausgesagt hätte. Denn wenn weniger Sauerstoff vorhanden war, konnte sich um so weniger Ozon durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen und Anlagerung der entstandenen Atome an andere Sauerstoffmoleküle bilden; und andererseits konnte um so leichter durch die Anlagerung von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle Wasserstoffperoxyd entstehen. Man sieht, das Experiment führt hier nicht zu dem erwarteten Resultat. Worauf dies beruht, läßt sich mit Bestimmtheit nicht sagen.

Man darf indes wohl vermuten, daß die geringe Ausbeute bei abnehmender Sauerstoffkonzentration mit der Tension des Wasserstoffperoxyds zusammenhängt. Es gelingt eben nicht, alles

*) Diese Versuche sind schon S. 21 angegeben; sie sind hier nur der Vollständigkeit halber noch einmal aufgestellt.

entstandene Wasserstoffperoxyd zu kondensieren; und die nicht faßbare, dampfförmig bleibende Menge verursacht natürlich bei geringerer Sauerstoffkonzentration, wo absolut viel weniger niedergeschlagen wird, einen bedeutend größeren Fehler, als bei höherer Konzentration.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß Hemptinne in seiner oben zitierten Arbeit sagt: „. . . si le mélange contient moins de un % d'oxygène, l'eau oxygénée se forme avec abondance." Er gibt hierfür aber keine Zahlen an. Bei 1 % Sauerstoffgehalt verbraucht er, wenn er 10 Stunden hindurch pro Stunde 100 Liter Gas durchlädt, 11 ccm $\frac{1}{100}$ n. Permanganat-Lösung. Berechnet man hieraus die absolute und prozentuale Ausbeute an Wasserstoffperoxyd, so ergibt sich, daß Hemptinne aus 1000 Litern 1prozentigem Gas nicht ganz 2 mg Wasserstoffperoxyd erhalten hat. Das sind, da er aus 1 Liter 15,17 mg (vgl. S. 24), aus 1000 Litern demnach 15,170 g hätte gewinnen können, 0,013 % der Theorie. Deswegen muß der Ausdruck „avec abondance" wohl sehr vorsichtig aufgenommen werden.

6. Versuche bei anderen Temperaturen, insbesondere bei — 80°.

Es ist schon anläßlich der orientierenden Vorversuche gezeigt worden, wie stark die Temperatur die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd beeinflußt. Deswegen war es ganz natürlich, daß man, nachdem im einzelnen bei Eistemperatur die günstigsten Bedingungen herausgearbeitet waren, unter Anwendung all dieser Optima noch einmal Versuche bei anderen Temperaturen, insbesondere bei — 80° und bei der Temperatur der flüssigen Luft machen mußte, schon deswegen, weil bei tieferer Temperatur eine noch bessere Kondensation des gebildeten Wasserstoffperoxyds erwartet werden mußte. Das Berthelotsche Rohr wurde jetzt auch nicht, wie früher, nur mit seinem unteren Teile in die Kälteflüssigkeit gebracht, sondern auch mit der gesamten Fläche seines Stanniolbelages.

Zwei Versuche wurden bei Zimmertemperatur gemacht (14—15°), die Ergebnisse waren folgende:

Konstante Bedingungen: Gasmenge 0,2 Liter, Stromstärke 4,6 Ampère, Dauer 30 Minuten, trockenes Gas, 3 % Sauerstoff, am Schlusse 15 Minuten gewartet.

mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
3,05	15,25	33,4
3,0	15,0	33,9

Man konnte voraussehen, daß, wenn die ganze Entladungszone des Berthelotschen Rohres gekühlt wurde, flüssige Luft nicht das geeignete Kühlungsmittel ist, denn bei so tiefer Temperatur mußte ja auch Ozon kondensiert werden; und der als Ozon niedergeschlagene Sauerstoff ging dann für die Wasserstoffperoxyd-Bildung vollständig verloren. So wurde durch einen Versuch festgestellt, daß sich nur 54 % Wasserstoffperoxyd gebildet hatten. Beim Öffnen des Rohres wurde sehr starker Ozongeruch wahrgenommen. Ein anderer Versuch, bei dem die flüssige Luft das untere Ansatzrohr des Entladungsgefäßes nur wenig überragte, lieferte 82,3 % Ausbeute.

Anders lag die Sache bei Kühlung mit Alkohol von zirka —80°. Da Ozon erst bei zirka —110° flüssig wird, so konnte eine Temperatur von —80° keine Kondensation bewirken. Dagegen wurde das gebildete Wasserstoffperoxyd schnell niedergeschlagen; und das Ozon — so darf man sich den Vorgang wohl vorstellen — erlag bald dem reduzierenden Ansturm dauernd neugebildeter Wasserstoffatome, bis schließlich aller Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd geworden war.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises darauf, daß ganz hochprozentiges Wasserstoffperoxyd sehr leicht zerfällt. Deswegen gelang es nicht immer, gerade 100 % zu erhalten. Aber alle Werte liegen — zum Teil sogar sehr weit — über 90 %.

Die folgende Tabelle möge über die Resultate informieren.

K o n s t a n t e B e d i n g u n g e n: Gasmenge 0,2 Liter, Stromstärke 4,6 Ampère, Dauer 30 Minuten, 3,5% Sauerstoff, trockenes*) Gas, Temperatur zirka —80°, am Schlusse 15 Minuten gewartet.

mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
10,15	50,75	95,8
10,6	53,0	99,9
9,65	48,25	91,0
9,95	49,75	93,8

*) Bei der tiefen Temperatur mußte natürlich trockenes Gas verwendet werden.

Es ist vielleicht am Platze, hier einige wenige Worte darüber zu sagen, wie auf anderem Wege hochprozentiges Wasserstoffperoxyd gewonnen worden ist.

Wolffenstein[23]) hat im Jahre 1894 eine Arbeit publiziert: „Konzentration und Destillation von Wasserstoffsuperoxyd." Er teilt darin mit, daß er durch mehrfache fraktionierte Destillation bei 84°—85° schließlich ein Produkt von 99,1 % Wasserstoffperoxyd erhalten hat.

Absolutes Wasserstoffperoxyd, auch durch allmähliches Konzentrieren wässeriger Lösungen, hat ferner Ahrle[24]) im Jahre 1909 dargestellt. Er hat das reine Merck sche Perhydrol zunächst auf dem Wasserbade eingeengt und dann in einem von Städel angegebenen Apparat mit fester Kohlensäure zum Ausfrieren gebracht. Die Kristalle wurden darauf in einem Gefäß mit durchlöchertem Boden zentrifugiert und so von der anhaftenden Mutterlauge befreit.

Diese Darstellungsmethoden beruhen also auf Konzentration von schon vorhandenen, auf anderem Wege gewonnenen Peroxyd-Lösungen. Durch direkte Synthese wurde bisher — soweit dem Verfasser die Literatur bekannt ist — niemals hochprozentiges Wasserstoffperoxyd gewonnen.

III. Versuche mit Knallgas, das durch Beimengung fremder Gase verdünnt ist.

Wie oben (S. 4) schon erwähnt wurde, besteht eine dritte Methode, Explosionen zu verhindern, darin, daß man Knallgas mit anderen Gasen, z. B. Argon oder bequemer Kohlensäure, verdünnt. An der in Anmerkung 16 angeführten Stelle von Gmelin-Krauts Handbuch finden sich Literaturangaben über die Mengenverhältnisse von fremden Gasen, die die Explosion von Knallgas verhindern. Danach explodiert Knallgas nicht mehr, wenn man zu einem Vol. hinzumischt: 1 Vol. CH_4, $^1/_2$ Vol. C_2H_4, 1 Vol. C_2H_2, 2 Vol. NH_3, 3 Vol. CO_2, 4 Vol. CO, 6 Vol. N_2. Es sind noch andere Gase erwähnt, die aber weniger in Betracht kommen. Am idealsten wäre natürlich die Beimengung von

[23]) Wolffenstein, Ber. **27**, 3307 (1894).
[24]) Ahrle, Journ. f. prakt. Chem. (2) **79**, 1396 (1909).

Argon, weil man dann bei jeder Temperatur arbeiten könnte und weil keine Nebenreaktionen eintreten können. Am bequemsten und brauchbarsten aber schien zunächst die Beimischung von Kohlensäure zu sein.

Die Versuche unter Beimengung von Kohlensäure haben folgendes ergeben: In der zunächst mit verdünnter Kalilauge gefüllten Flasche G (Abb. 2) wurden mit Hilfe zweier Nickelelektroden, die durch den Gummistopfen ragten, 2 Liter Knallgas entwickelt. Dann wurde der Strom abgestellt und in die Flasche so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Kalilauge verdrängt resp. in Bikarbonat übergegangen und das Gasvolumen auf 10 Liter angestiegen war. So war ein Gemisch hergestellt, das auf einen Raumteil Knallgas vier Raumteile Kohlensäure enthielt, das also nicht mehr explosiv sein konnte. Zur Kontrolle wurde eine Probe dieses Gases im Explosionseudiometer, das natürlich mit kohlensäurehaltigem Wasser gefüllt war, durchfunkt. Es zeigte sich keine Explosibilität. Dann wurde das Gasgemisch wie früher die anderen Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische der Durchladung in der Berthelotschen Röhre ausgesetzt. Die Kühlung erfolgte mit dem Äther-Kohlensäure-Brei, weil bei tieferer Temperatur die Kohlensäure ausgefroren wäre.

Die Ergebnisse sind folgende:*)

Dauer Min.	Liter Gas	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pr. Lit.	% der Theorie
45	0,5	2,0	4,0	4,0

Die Berechnung der Prozente der Theorie sei in kurzen Zügen dargetan: 1 Liter Gas enthält 200 ccm Knallgas, d. h. $\frac{200}{3} = 66{,}67$ Kubikzentimeter oder $66{,}67 \cdot 1{,}43 = 95{,}5$ mg Sauerstoff. Daraus könnten werden $\frac{95{,}5 \cdot 17}{16} = 101{,}3$ mg Wasserstoffperoxyd. Es erhellt aus diesem Wert, daß die pro Liter erhaltenen Milligramm Peroxyd jeweils annähernd auch die Prozente der Theorie angeben.

*) Eine bisher unveröffentlichte Fortsetzung dieser Versuche durch F. Fischer u. Max Ornstein hat ergeben, daß ein Überschuß von Wasserstoff sehr günstig ist.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß viel Ozon gebildet wurde. Diese Tatsache wird nicht überraschen, denn schon Thénard [25]) hat ja beobachtet, daß durch die stille elektrische Entladung Kohlensäure bis zu 49 % in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird; und die tiefe Temperatur ist für die Ozonisierung dieses Sauerstoffs besonders günstig. Man darf mit dieser Tatsache wohl die geringe Ausbeute an Wasserstoffperoxyd in Einklang bringen, denn es entspricht ja ganz der Erfahrung, daß bei Sauerstoffüberschuß nur sehr wenig gefunden wird.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit darf man wohl als zweifellos aussprechen, daß die Wasserbildung bei der Vereinigung von Knallgas über Wasserstoffperoxyd geht, und daß es bei richtiger Versuchsanordnung möglich ist, diesen Zwischenkörper quantitativ zu erhalten, d. h. zu gewinnen und zu konservieren.

---

[25]) Thénard, C. r. **74**, 1280; Ber. **5**, 482 (1872).

Über die Synthese von Wasserstoffperoxyd an glühenden Drähten.

Die vorhergehende Arbeit hat gezeigt, daß es möglich ist, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff so zu leiten, daß Wasserstoffperoxyd in größerer Menge entsteht. Man mußte nur unexplosibles Knallgas verwenden und als Katalysator die stille elektrische Entladung wirken lassen.

Nun kann die Vereinigung von unexplosiblem Knallgas aber auch durch die Wärme veranlaßt werden; und deshalb wurden Versuche angestellt, bei denen das Gas über glühende Drähte geleitet wurde. Man konnte voraussehen, daß die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd nicht quantitativ sein würden. Das lag an der Methode; denn hier wurde ja die gesamte Gasmenge — also auch das inaktive Verdünnungsmittel, das sonst ja gerade die rapide Abkühlung des entstandenen Wasserstoffperoxyds bewirkte — reichlich hoch erhitzt. Bei dieser Temperatur ist aber die Zerfallsgeschwindigkeit für das Wasserstoffperoxyd noch sehr groß.

In einem U-Rohr mit seitlichem Ansatz (Abb. 4) wurden deshalb nicht explosible Gemische von Wasserstoff und Sauer-

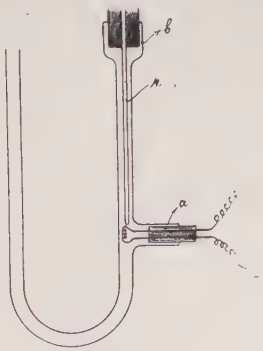

Abb. 4.

stoff der Wirkung glühender Drähte ausgesetzt. In den Tubus a paßte luftdicht ein Korkstopfen, durch den zwei starke Kupferdrähte bis in das Innere des U-Rohrs ragten. Zwischen den-

selben konnte, wie in der Abbildung angedeutet, eine dünne Drahtspirale befestigt werden, die mit Hilfe der Kupferdrähte elektrisch angeheizt wurde. In b war — auch durch einen Korkstopfen — das Rohr r in den Apparat eingeführt, durch welches das Gasgemisch gegen die glühende Spirale geleitet werden konnte. Das ganze U-Rohr stand in Eiswasser, so daß gebildetes Wasserstoffperoxyd oder Wasser sich kondensieren konnte. Es wurden Versuche gemacht mit dünnem Draht aus Kupfer, Nickel, Eisen, Aluminium, Messing, Palladium, Platin und in Glas eingeschmolzenem Platin.

Nach den Erfahrungen der vorgehenden Arbeit war es klar, daß man ausgehen würde von einem Gemisch mit Wasserstoffüberschuß. So wurden Versuche gemacht mit allen aufgezählten Metallen, es wurde auch Kondensat im Rohr festgestellt, aber niemals konnten auch nur Spuren von Wasserstoffperoxyd mit Titansäure nachgewiesen werden. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß nur die Unvollkommenheit der Methode das Ausbleiben der Wasserstoffperoxyd-Bildung bedingt. Hemptinne[26]) hat nach seiner Angabe diese Bildung an glühenden Platindrähten beobachtet; allerdings sind die Ausbeuten fünfzigmal schlechter als bei Verwendung von stiller Entladung. In 20 Minuten entfärbte er nur 2 ccm $^1/_{100}$ n. Permanganat-Lösung. Dem Verfasser der vorliegenden Arbeit gelang es — wie gesagt — nicht, das Zwischenprodukt der Wasserbildung zu fassen.

Dagegen muß gesagt werden, daß die Bildung von Wasserstoffperoxyd beobachtet worden ist bei der Verwendung eines Gasgemisches, das Sauerstoff im Überschuß enthielt. Hier blieb die Bildung nur an Messingdraht aus.

Es seien in Tabellenform die Resultate der besten Versuche mitgeteilt.

Metall	% H_2	Dauer Min.	Liter Gas	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 p. Lit.	% der Theorie
Pt	2,7	14	1	0,0117	0,0117	0,0235
Fe	2,7	15	1	0,0117	0,0117	0,0235
Cu	2,0	10	1	0,0351	0,0351	0,115
Ni	2,0	15	1	0,0468	0,0468	0,154
Pd	1,0	6	1	0,0234	0,0234	0,154
Al	2,0	3	0,4	0,0819	0,205	0,673

[26]) Hemptinne, a. a. O. (Anm. 12).

Die Drähte waren alle zirka 8 cm lang und wurden zu einer feinen Spirale von zirka 1 cm Länge aufgerollt. Ihre Dicke variierte zwischen 0,1 mm beim Pd bis 0,3 mm beim Fe.

Es mögen hier einige interessante Beobachtungen kurz beschrieben werden.

Man kann zunächst ganz allgemein sagen, daß die Spiralen heller glühten, wenn Gas gegen sie strömte. Wurde der Gasstrom abgestellt, so ließ das Glühen wieder etwas nach. Diese Beobachtung entspricht vollkommen der Auffassung, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff ein exothermer Prozeß ist. Es zeigte sich bei dem Palladiumdraht, daß dieses Glühen lediglich durch die chemische Reaktion, d. h. durch die bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gebildete Wärme aufrecht erhalten werden konnte. Erglühte die Palladiumspirale also zunächst elektrisch angeheizt, so durfte man, wenn Gas gegen dieselbe geblasen wurde, den Strom ausschalten, ohne daß das Glühen aufhörte. Daß dieses Selbstglühen nur beim Palladiumdraht auftrat, liegt neben dem geringen Querschnitt im Verein mit der sehr niedrigen spez. Wärme (zirka 0,06) des Palladiums, die bewirkte, daß eine genügend hohe Temperatur ständig erhalten blieb, natürlich daran, daß Palladium stark Wasserstoff absorbiert, und der entstehende Palladiumwasserstoff ist bekanntlich reaktionsfähiger als der gewöhnliche Wasserstoff.

Sehr überraschend war fernerhin die Tatsache, daß dieses Selbstglühen nur bei Verwendung von elektrolytischem Sauerstoff plus Wasserstoff eintrat. Es gelang trotz verschiedener Abänderungen der Versuche niemals, mit Bombensauerstoff plus Wasserstoff das gleiche Resultat zu erreichen. Wohl aber konnte auch in diesem Falle Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden, wenn die Spirale elektrisch zum Glühen gebracht wurde.

Bei Verwendung von Aluminium-, Kupfer- und Nickeldraht ließ sich deutlich beobachten, daß die Vereinigung des Knallgases in kleineren Explosionen erfolgte, die sich mehrfach wiederholten. Dann trat jedesmal ein Nebel auf, der sich allmählich an der Glaswandung niedersetzte. Besonders deutlich war diese Erscheinung beim Aluminium.

Die Eisenspirale, die, wie der Versuch auf S. 32 zeigt, 15 Minuten lang in dem zum größten Teil aus Sauerstoff bestehenden Gasstrom geglüht war, sah nachdem braunschwarz und rostig aus.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, bei dem ein Platindraht von 0,2 mm Dicke in eine ganz dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen und dann elektrisch erwärmt wurde. Das Glas, das den Draht wie eine Haut bedeckte, wurde glühend, und zwar etwas heller, wenn Gas dagegen strömte. Wasserstoffperoxyd konnte deutlich nachgewiesen werden.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, daß bei diesen Versuchen häufig Ozongeruch bemerkt wurde. Namentlich an Aluminiumdraht schien sich relativ viel dieses Körpers zu bilden. Es ist beachtenswert, daß der Sauerstoff schon bei so niedriger Temperatur ozonisiert wird; denn Aluminium wird bei zirka 700° flüssig. Allerdings ist bekannt, daß Aluminiumdraht, ohne zu zerfließen, bis auf zirka 1000° erhitzt werden kann, weil sich oberflächlich gewissermaßen ein Schlauch von höher schmelzendem Oxyd bildet, der in seinem Innern das flüssige Metall trägt. Immerhin erscheint selbst diese Temperatur von zirka 1000° für die Ozonbildung sehr gering.

Zusammenfassung.

1. Es wird erläutert, warum man bei der direkten Synthese von Wasserstoffperoxyd hohe Temperatur vermeiden muß, und es wird gezeigt, wie man ihr Entstehen verhindern kann.

2. Es wird die Grenze für die Explosibilität von Knallgas unter vermindertem Druck festgestellt und zu zirka 146 mm Quecksilberdruck gefunden.

3. Es werden Versuche zur Synthese von Wasserstoffperoxyd aus reinem Knallgas bei vermindertem Druck mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung beschrieben. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall zirka 17 % der Theorie.

4. Es werden die Grenzen der Explosibilität von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen ermittelt und gefunden zu: 5,45 Vol. Prozent Wasserstoff und 94,55 Vol. Prozent Sauerstoff oder 5,3 Vol. Prozent Sauerstoff und 94,7 Vol. Prozent Wasserstoff.

5. Es wird in einigen Versuchen zur Synthese von Wasserstoffperoxyd mit Hilfe stiller Entladung bei Verwendung eines Gasgemisches von 3 Vol. Prozent Sauerstoff und 97 Vol. Prozent Wasserstoff der günstige Einfluß der tiefen Temperaturen gezeigt.

6. Es wird der Einfluß einzelner Versuchsbedingungen untersucht.

a) Stromstärke. Die günstigste Stromstärke, mit der das Induktorium primär zu betreiben ist, ergab sich zu 4,6 Ampère.

b) Gasgeschwindigkeit. — Die günstigste Gasgeschwindigkeit betrug ⅝ Liter pro Stunde.

c) Gasfeuchtigkeit. — Bei Verwendung von feuchtem Gas stiegen die Ausbeuten um zirka 8 %.

d) Sauerstoffgehalt. — Die günstigste Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch betrug 3,5 %.

7. Es werden unter Verwendung der günstigsten Bedingungen Versuche, insbesondere bei — 80° gemacht. Die beste Ausbeute an Wasserstoffperoxyd betrug 99,9 % in bezug auf die Ausnützung des Sauerstoffs. Ebenso hoch war die Konzentration des gebildeten Wasserstoffperoxyds.

8. Es werden Versuche gemacht unter Verwendung von Knallgas, welches durch Kohlensäure verdünnt ist. Die erhaltene Ausbeute betrug 4 % der Theorie (berechnet auf den Sauerstoff des Knallgases).

9. Es werden Versuche zur direkten Synthese von Wasserstoffperoxyd an glühenden Drähten mitgeteilt. Diese gelang nur aus einem unexplosiblen Wasserstoff - Sauerstoff - Gemisch mit Sauerstoffüberschuß. Die Ausbeuten dabei waren aber nur klein.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1911 bis Mai 1912 im Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Berlin-Charlottenburg ausgeführt.

Es ist dem Verfasser eine sehr angenehme Pflicht, an dieser Stelle seinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Franz Fischer herzlichst Dank zu sagen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete Interesse, sowie die fördersamen Ratschläge bei der Ausführung derselben.

Lebenslauf.

Ich, Paul Max Wolf, protestantischer Konfession, wurde geboren am 15. Nov. 1884 zu Herzberg-Elster. Meine Eltern sind der Montage-Inspektor Hermann Wolf und seine Ehefrau Rosalie geb. Krause. Ich besuchte das Schiller-Realgymnasium zu Charlottenburg, das ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf studierte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität, Berlin, Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren: Blasius, Dessoir, Drude†, Exzellenz E. Fischer, F. Fischer, Friedlaender, Gabriel, Jakob, Kretzschmar, Landau, Lehmann-Filhés, Riehl, Rubens, Schottky, Schwarz, Stock, Wichelhaus.

Allen diesen Herren fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.

Druck von Gerhard Stalling, Oldenburg i. Gr.